

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 403 812  
A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90109736.0

(22) Anmeldetag: 22.05.90

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: C07D 241/02, C07D 491/14,  
C07D 487/14, D06P 1/642,  
//(C07D491/14,307:00,307:00,  
241:00),(C07D487/14,241:00,  
209:00,209:00)

(30) Priorität: 03.06.89 DE 3918178

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.12.90 Patentblatt 90/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
CH DE FR GB LI

(71) Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

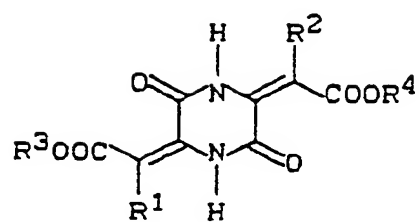
(72) Erfinder: Höchstetter, Hans Dr.  
Färberstrasse 150  
D-4000 Düsseldorf(DE)

(54) Heterocyclische Verbindungen.

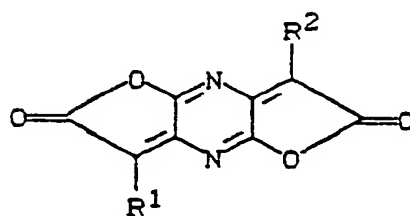
(57) Verbindungen der Formeln

**EP 0 403 812 A2**

**BEST AVAILABLE COPY**

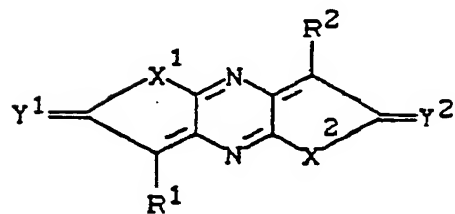


I,



II

und

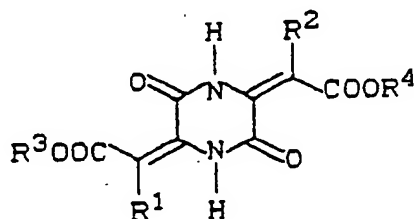


III

in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> die angegebenen Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

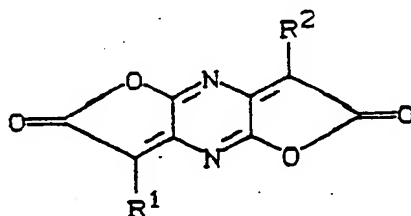
## Heterocyclische Verbindungen

Die Erfindung betrifft heterocyclische Verbindungen, die in einer ihrer tautomeren oder konfigurationsisomeren Formen der Formel



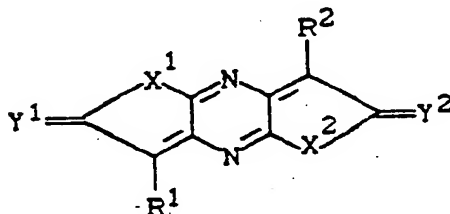
I

entsprechen, sowie Verbindungen der Formeln



II

und



III

mit folgenden Substituentenbedeutungen:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = ggf. substituiertes Aryl, ggf. substituiertes heterocyclischer Rest, der eine C=X-Bindung (X=C oder Heteroatom) in Konjugation zur exocyclischen Doppelbindung von I bzw. zur C=C-Bindung in den Fünfringen in II oder III aufweist,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, ggf. substituiertes Alkyl, ggf. substituiertes Aryl, ggf. substituiertes Cycloalkyl, ggf. substituiertes Aralkyl,

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> = O, S, NH, NR<sup>5</sup>. X<sup>1</sup> und Y<sup>1</sup> bzw. X<sup>2</sup> und Y<sup>2</sup> können auch jeweils Teile eines ankondensierten heterocyclischen Fünf- oder Sechsrings bilden, der dann vzw. 2 N-Atome enthält,

R<sup>5</sup> = Wasserstoff, ggf. substituiertes Alkyl, ggf. substituiertes Aryl, ggf. substituiertes Cycloalkyl, ggf. substituiertes Aralkyl, ggf. substituiertes heterocyclischer Rest.

In den Formeln I bis III ist R<sup>1</sup> vorzugsweise gleich R<sup>2</sup>. Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Herstellung der Verbindungen I bis III sowie ihre Verwendung.

Alkyl steht vorzugsweise für C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl. Cycloalkyl steht vorzugsweise für C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl und Cyclopentyl. Als Substituenten der Alkyl- und Cycloalkylreste kommen z.B. in Frage: Halogen wie Cl, Br, F, CN, OCOR<sup>10</sup>, OR<sup>7</sup>, COOR<sup>10</sup>, SR<sup>7</sup>, CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> und OCONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, wobei R<sup>7</sup> bis R<sup>10</sup> die unten angegebenen Bedeutungen haben.

Aralkyl steht insbesondere für Phenyl- und Naphthyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, wobei die Arylreste, z.B. wie unten für Aryl angegeben, substituiert sein können.

Aryl steht vorzugsweise für solche carbocyclisch-aromatischen Reste, die 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 1 oder 2 Ringe enthalten wie Phenyl, Diphenyl und Naphthyl.

Als heterocyclische Reste stehen vorzugsweise solche heterocyclische (aromatische) Reste, die 1, 2, 3 oder 4, insbesondere 1 oder 2 fünf-, sechs- oder siebengliedrige Ringe enthalten, von denen mindestens einer 1, 2 oder 3, bevorzugt 1 oder 2 Heteroatome aus der Reihe O, N, S enthält. Als heterocyclische Reste seien beispielhaft genannt:

Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Furoyl, Pyrrolyl, Thiophenyl, Chinolyl, Cumarinyl, Benzfuranyl, Benzimidazolyl, Benzoxazolyl, Dibenzfuranyl, Benzothiophenyl, Dibenzothiophenyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Indazolyl, Benzthiazolyl, Pyridazinyl, Cinnolyl, Chinazolyl, Chinoxalyl, Phthalazinyl, Phthalazindionyl, Phthalamidyl, Chromonyl, Naphtholactamyl, Chinolonyl, ortho-Sulfobenzoesäureimidyl, Maleinimidyl, Naptharidinyl, Benzimidazolonyl, Benzoxazolonyl, Benzthiazolonyl, Benzthiazothionyl, Chinazolonyl, Chinoxalonyl, Phthalazonyl, Dioxypyrimidinyl, Pyridonyl, Isochinolonyl, Isochinolinyll, Isothiazolyl, Benzisoxazolyl, Benzisothiazolyl, Indazolonyl, Acridinyl, Acridonyl, Chinazolindionyl, Chinoxalindionyl, Benzoxazindionyl, Benzoxazinonyl und Naphthalimidyl.

Die Aryl- und heterocyclischen Reste können beispielsweise durch Halogen wie Chlor, Brom und Fluor, -CN, R<sup>6</sup>, OR<sup>7</sup>, SR<sup>7</sup>, NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, COOR<sup>10</sup>, COR<sup>10</sup>, NR<sup>8</sup>COR<sup>10</sup>, NR<sup>8</sup>COOR<sup>10</sup>, NR<sup>8</sup>CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, NHSO<sub>2</sub>R<sup>10</sup>, SO<sub>2</sub>R<sup>10</sup>, SO<sub>2</sub>OR<sup>10</sup>, CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, SO<sub>2</sub>NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, N=N-R-R<sup>11</sup>, OCOR<sup>10</sup> und OCONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> substituiert sein.

R<sup>6</sup> bezeichnet gegebenenfalls substituiertes Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, vorzugsweise C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl und Cyclopentyl.

Als Substituenten der Alkyl- und Cycloalkylreste R<sup>6</sup> kommen z.B. in Frage: Halogen wie Cl, Br, F, CN, OCOR<sup>10</sup>, OR<sup>7</sup>, COOR<sup>10</sup>, SR<sup>7</sup>, CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> und OCONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>.

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> bezeichnen Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, insbesondere Cyclohexyl und Cyclopentyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, insbesondere Phenyl- und Naphthyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, insbesondere Phenyl und Naphthyl und einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Rest, insbesondere den Rest eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Reihe O, N, S, an den ein Benzolring ankondensiert sein kann.

Die Alkyl- und Cycloalkylreste R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> können z.B. durch Cl, Br, F, CN, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, Phenyl oder Naphthyl, die durch Cl, Br, F, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy substituiert sein können, oder durch heterocyclische Reste eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringsystems mit 1 oder 2 Heteroatomen aus der Reihe O, N, S, an das ein Benzolring ankondensiert sein kann, substituiert sein.

Auch können R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> zusammen unter Einschluß des N-Atoms einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden, z.B. einen Morpholin-, Piperidin- oder Phthalimidring. Die Aryl- und Aralkylreste R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> können beispielsweise durch Cl, Br, F, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, substituiert sein.

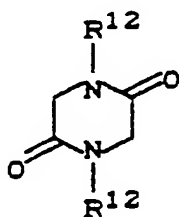
R<sup>10</sup> bezeichnet Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, insbesondere Cyclopentyl und Cyclohexyl, gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, insbesondere Phenyl- und Naphthyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, vorzugsweise Benzyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, insbesondere Phenyl und Naphthyl.

Die für R<sup>10</sup> genannten Reste können wie die entsprechenden Reste R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> substituiert sein.

R<sup>11</sup> bezeichnet den Rest einer Kupplungskomponente, vorzugsweise einer Kupplungskomponente aus der Benzol-, Naphthalin-, Acetessigsäurearylid-, Pyrazol- oder Pyridonreihe oder einen gegebenenfalls durch Cl, Br, F, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, substituierten Phenylrest.

Die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> in der Formel I können die Bedeutung von R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> annehmen.

Zur Herstellung von Verbindungen der Formel I setzt man literaturbekannte oder in Analogie zu literaturbekannten Verfahren herstellbare Glycinanhydridderivate der Formel



IV

mit Verbindungen der Formeln

$R^1\text{-COCOOR}^3$  V

und

$R^2\text{-COCOOR}^4$  VI

- 5 um. Der Rest  $R^{12}$  kann Wasserstoff oder  $\text{COR}^5$  bedeuten, wobei  $R^1$  bis  $R^5$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

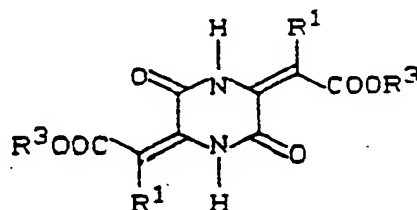
Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines basischen Katalysators. Geeignet sind vorzugsweise aliphatische Amine, besonders tertiäre aliphatische Amine wie zum Beispiel Triethylamin.

Bevorzugt werden vom Katalysator und von Substrat V/VI äquimolare Mengen eingesetzt.

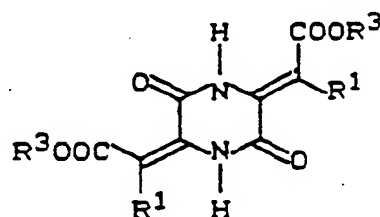
- 10 Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 100° C, besonders bevorzugt von 50 bis 70° C durchgeführt.

Die Reaktion kann ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Sie kann aber auch in Lösungsmitteln durchgeführt werden. Es eignen sich beispielsweise Alkohole oder dipolar aprotische Lösungsmittel wie Acetonitril, Dimethylsulfoxid, insbesondere Dimethylformamid.

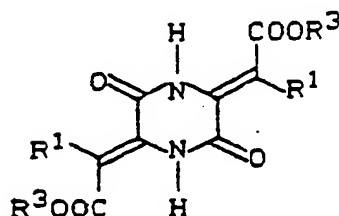
- 15 Bei der erfindungsgemäßen Reaktion bilden sich meist alle drei möglichen Konfigurationsisomeren I a, I b und I c.



I a



I b



I c

Es ist möglich, die drei Isomeren chromatographisch zu trennen und einzeln zu charakterisieren.

- 50 Verbindungen der Formel II können hergestellt werden, indem man Piperazinderivate der Formel I in hochsiedenden Lösungsmitteln in Gegenwart eines geeigneten Katalysators oder in wasserentziehenden Mitteln wie Acetanhydrid oder Phosphoroxychlorid erhitzt. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise o-Dichlorbenzol oder hochsiedende aromatische Kohlenwasserstoffe oder Ether, als Katalysator kommen p-Toluolsulfonsäure oder Schwefelsäure in Betracht. Die Reaktion erfolgt bei Temperaturen zwischen 120 und 240° C, vorzugsweise 160 bis 180° C.

- 65 Verbindungen der Formel III werden hergestellt, indem man Verbindungen der Formel I oder II mit nahezu beliebigen primären Aminen in hochsiedenden Lösungsmitteln gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators unter Abspaltung von Wasser bzw. von Wasser und Alkohol umsetzt. Verbindungen der Formel II zeigen dabei eine ähnliche Reaktivität wie aromatische Carbonsäureanhydride, z.B. Perylente-tracarbonsäuredianhydrid.

Wie bereits erwähnt, kann nahezu jedes primäre Amin eingesetzt werden, selbst sterisch stark gehinderte Amine wie 2,6-Diethyl-4-methylanilin oder sehr wenig basische Amine wie Nitrogruppen- oder Cyanogruppenhaltige aromatische Amine reagieren zu den Umsetzungsprodukten der Formel III. Niedrigsiedende aliphatische Amine können gegebenenfalls im Autoklaven umgesetzt werden.

Verbindungen der Formel VII mit  $R^5 = \text{Wasserstoff}$  werden hergestellt, indem man Verbindungen der Formel I in Formamid erhitzt.

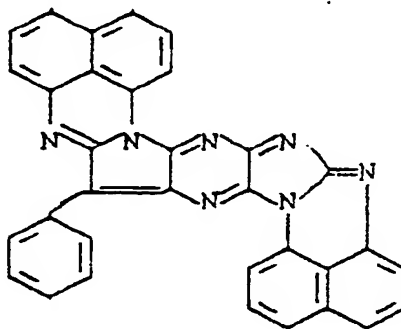
Als hochsiedende Lösungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Reaktion kommen z.B. in Frage: (chlorierte) aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzole, Trichlorbenzole, Naphthalin oder Chlornaphthalin. Besonders geeignet ist Chinolin. Es kann aber auch Wasser (im Autoklaven) eingesetzt werden oder das betreffende Amin selbst als Lösungsmittel fungieren, sofern es einen ausreichend hohen Siedepunkt besitzt. Es kann sich als günstig erweisen, das entstehende Reaktionswasser azeotrop zu entfernen.

Die Reaktion läuft vorzugsweise bei Temperaturen von 130 bis 250 °C ab, besonders bevorzugt zwischen 180 und 210 °C.

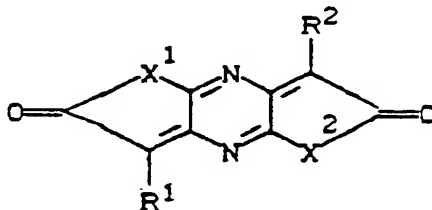
Geeignete Katalysatoren sind Mineralsäuren, Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder geeignete Metallsalze wie z.B. Zinkacetat oder Zinkchlorid.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel III mit  $X^1, X^2 = S$  erfolgt durch Austausch der O-Atome in II gegen S, z.B. durch Schwefelung mit Lawessons-Reagens oder mit wasserfreiem  $H_2S$ .

Zur Herstellung von Verbindungen der Formel III, bei denen  $X^1$  und  $Y^1$  bzw.  $X^2$  und  $Y^2$  Teile eines ankondensierten heterocyclischen Fünf- oder Sechsrings mit 2 N-Atomen bilden, werden Verbindungen II mit primären aromatischen Diaminen, z.B. 1,8-Diaminonaphthalin oder o-Phenylendiaminen umgesetzt. Einen Vertreter dieses Verbindungstyps zeigt die folgende Formel:

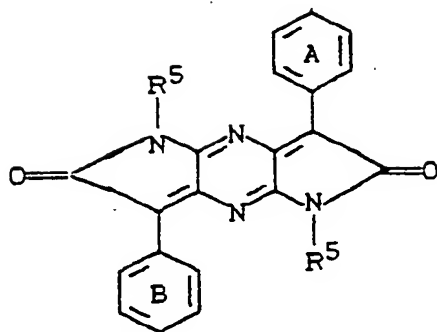


Bevorzugte Verbindungen der Formel III sind solche, die der Formel



VI

und insbesondere der Formel



VII

entsprechen,

wobei die mit A und B bezeichneten Ringe, z.B. durch Halogen wie Cl, Br, F,  $\text{-NHCOR}^8$  und/oder  $\text{-NR}^8\text{R}^9$  substituiert sein können, wobei  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Die Verbindungen der Formel I finden insbesondere als Zwischenprodukte zur Herstellung wertvoller Farbstoffe und Pigmente, insbesondere zur Herstellung von Verbindungen II, Verwendung.

Verbindungen der Formel II können als Farbstoffe oder als Zwischenprodukte zur Herstellung von Farbstoffen oder Pigmenten, insbesondere III, Verwendung finden. So können die Verbindungen der Formel II als lösliche Farbstoffe zur Kunststoffeinfärbung (Polystyrol) oder auch, ggf. nach vorheriger Einführung lipophiler Reste, als Dispersionsfarbstoffe verwendet werden.

Verbindungen der Formel III können insbesondere als Farbstoffe oder Pigmente, insbesondere zum Pigmentieren von hochmolekularem organischen Material, verwendet werden.

Die Verbindungen der Formel III fallen in einer für die Pigmentanwendung geeigneten Form an oder können durch an sich bekannte Nachbehandlungsverfahren in die geeignete Form überführt werden, z.B. durch Lösen oder Quellen in starken anorganischen Säuren wie Schwefelsäure und Austragen auf Eis. Die Feinverteilung kann auch durch Mahlen mit oder ohne Mahlhilfsstoffen wie anorganischen Salzen oder Sand, gegebenenfalls in Anwesenheit von Lösungsmitteln wie Toluol, Xylol, Dichlorbenzol oder N-Methylpyrrolidon erzielt werden. Farbstärke und Transparenz des Pigments können durch Variation der Nachbehandlung beeinflusst werden.

Die Verbindungen der Formel III eignen sich aufgrund ihrer Licht- und Migrationsechtheit für die verschiedensten Pigmentapplikationen. So können sie zur Herstellung von sehr echt pigmentierten Systemen in Mischung mit anderen Stoffen, Zubereitungen, Anstrichmitteln, Druckfarben, gefärbtem Papier und gefärbten makromolekularen Stoffen verwendet werden. Unter Mischung mit anderen Stoffen können z.B. solche mit anorganischen Weißpigmenten wie Titandioxid (Rutil) oder mit Zement verstanden werden. Zubereitungen sind z.B. Flushpasten mit organischen Flüssigkeiten oder Teige und Feinteige mit Wasser, Dispergiermitteln und gegebenenfalls Konservierungsmitteln. Die Bezeichnung Anstrichmittel steht z.B. für physikalisch oder oxidativ trocknende Lacke, Einbrennlacke, Reaktionslacke, Zweikomponentenlacke, Dispersionsfarben für wetterfeste Überzüge und Leimfarben.

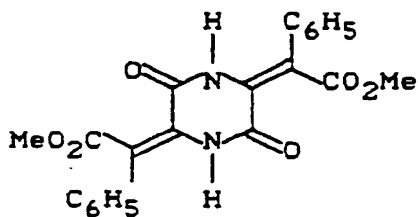
Unter Druckfarben sind solche für den Papier-, Textil- und Blechdruck zu verstehen. Die makromolekularen Stoffe können natürlichen Ursprungs sein wie Kautschuk, durch chemische Modifikation erhalten werden wie Acetylcellulose, Cellulosebutyrat oder Viskose oder synthetisch erzeugt werden wie Polymerisate, Polyadditionsprodukte und Polykondensate. Genannt seien plastische Massen wie Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat, Polyolefine, z.B. Polyethylen oder Polyamide, Superpolyamide, Polymerisate und Mischpolymerisate aus Acrylestern, Methacrylestern, Acrylnitril, Acrylamid, Butadien, Styrol sowie Polyurethane und Polycarbonate. Die mit den beanspruchten Produkten pigmentierten Stoffe können auch in beliebiger Form vorliegen.

Die Pigmente der Formel III sind weiterhin ausgezeichnet wasserecht, ölecht, säureecht, kalkecht, alkaliecht, Lösungsmittlecht, überlackierrecht, überspritzrecht, sublimierrecht, hitzebeständig, vulkanisierbar, sehr ergiebig und in plastischen Massen gut verteilbar.

#### Beispiel 1

45,6 g bisacetyliertes Glycinanhydrid (IV,  $\text{R}^{12} = \text{COCH}_3$ ), 90,6 g Phenylglyoxylsäuremethylester und 89,8 g Triethylamin werden 8,5 Stunden lang bei 55 bis 60 °C gerührt. Danach wird das Triethylamin im

Vakuum weitgehend abgezogen und der ölig-kristalline Rückstand mit 50 ml Methanol 12 Stunden lang verrührt. Dann kühlt man auf 0 °C ab, rührt noch 2 Stunden nach, saugt ab und wäscht mit eiskaltem Methanol. Man erhält 78,2 g des Isomerengemischs von



I d

als gelblich-weiße kristalline Substanz.

NMR (DMSO):

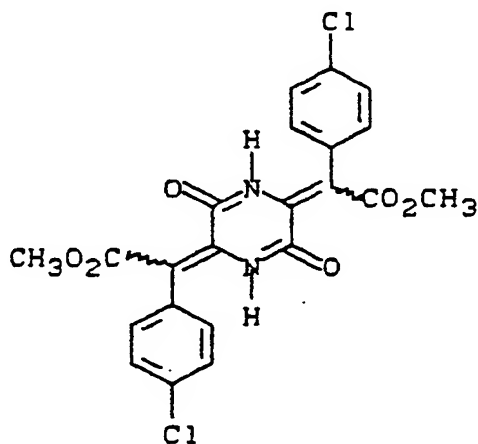
$\delta$  = 3,64 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7,15 - 7,35 (m, 1OH), 11,56 ppm (bs, 2H, NH): 1. Isomeres

$\delta$  = 3,68 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7,15 - 7,38 (m, 1OH, Aromaten-H), 11,40 (bs, 1H, NH), 11,56 (bs, 1H, NH): 2. Isomeres

$\delta$  = 3,66 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 7,38 - 7,52 (m, 1OH, Aromaten-H), 10,20 ppm (bs, 2H, NH): 3. Isomeres

Erfindungsgemäße Verbindungen 1 mit R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H werden hergestellt, indem man Verbindungen der Formel 1 mit R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> ≠ H bei Temperaturen von 40 bis 80 °C, vorzugsweise 50 bis 60 °C, in 96-prozentiger Schwefelsäure löst und danach unter Kühlung durch Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt. Auch diese Carbonsäurederivate stellen wertvolle Zwischenprodukte zur Herstellung organischer Farbstoffe und Pigmente dar.

Ganz analog zu Beispiel 1 kann die Umsetzung auch mit 4-Chlorphenylglyoxylsäuremethylester durchgeführt werden, was zu einem Isomerengemisch



I e

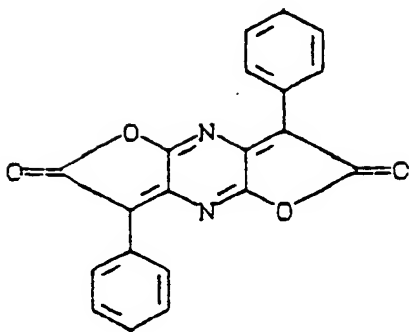
führt.

## Beispiel 2

10 g des in Beispiel 1 erhaltenen Isomerengemischs I d werden in 50 ml o-Dichlorbenzol in Gegenwart von 0,1 g p-Toluolsulfonsäure 8 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Man erhält 6 g eines schwarzvioletten Kristallpulvers.

UV (DMF);  $\lambda_{\max}$  - 488 nm (41 800)

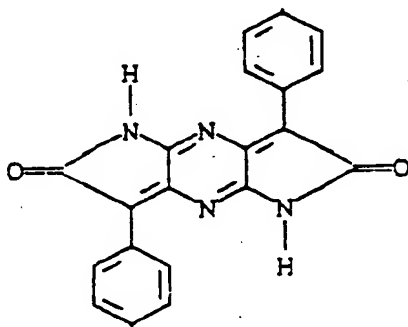




Einarbeiten dieser Substanz in Polystyrol ergibt eine orangerote Färbung.

### Beispiel 3

6,5 g des in Beispiel 1 hergestellten Isomerengemisches I d werden in 20 ml Formamid 4 Stunden lang bei 150 °C gerührt. Nach Verrühren mit 20 ml Methanol werden 4 g der Verbindung

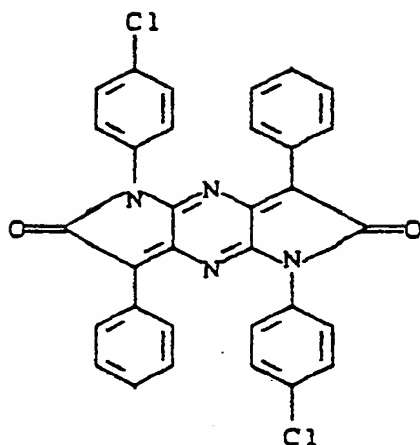


$\lambda_{\max} = 471 \text{ nm (25 600)}$

isoliert, welche in Polystyrol eingearbeitet eine rotorange Färbung ergibt.

### Beispiel 4

10 g des nach Beispiel 1 hergestellten Isomerengemisches I d werden zusammen mit 6,3 g 4-Chloranilin und 100 mg p-Toluolsulfonsäure in 50 ml o-Dichlorbenzol 12 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Nach Absaugen bei Raumtemperatur isoliert man 10 g der Verbindung

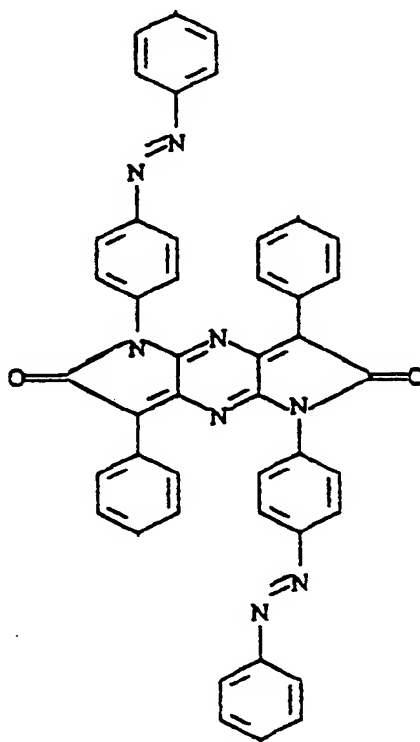


$$\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$$

welche ein bläustichig rotes Pigment darstellt.

#### Beispiel 5

10,3 g des nach Beispiel 1 hergestellten Isomerengemisches I d werden zusammen mit 13,0 g 4-Aminoazobenzol und 0,1 g Zinkacetat in 100 ml Chinolin 2 Stunden lang bei 190 bis 195 °C gerührt. Nach Abkühlen auf 65 °C wird mit 100 ml Ethanol verrührt und abgesaugt. Man isoliert 12 g eines braunroten Pigments der Formel

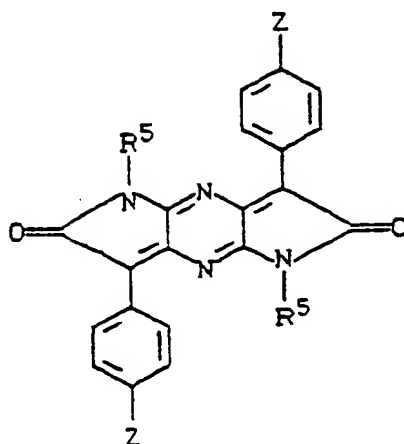


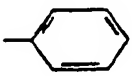

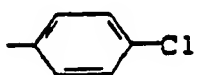
Statt des Isomerengemisches I d kann auch jeweils das Isomerengemisch I e (4-Chlorphenylderivat) eingesetzt werden.


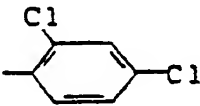
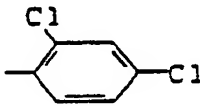
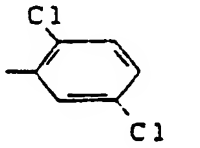
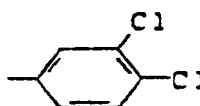
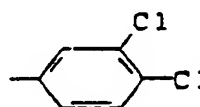
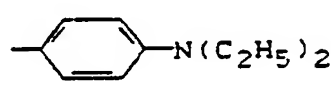
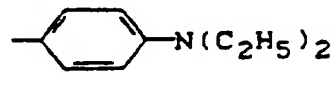
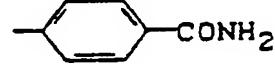
Die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Farbstoffe und Pigmente werden analog zu den Arbeitswei-

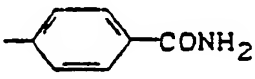
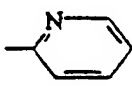
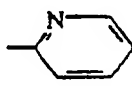
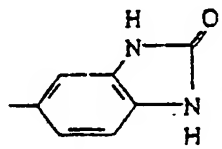
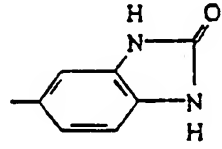
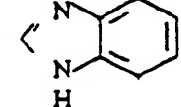
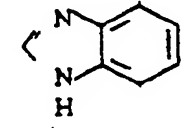
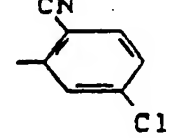
sen der Beispiele 3 - 5 erhalten.

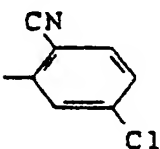
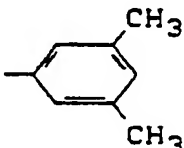
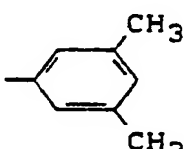
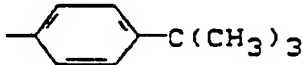
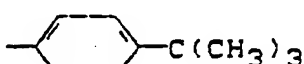
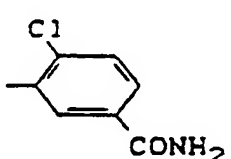
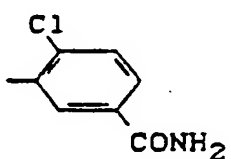
Tabelle 1

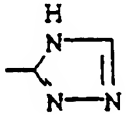
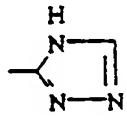
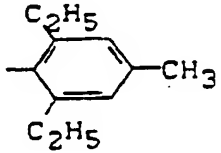
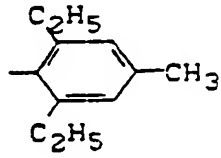
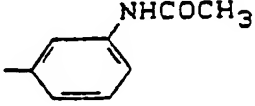
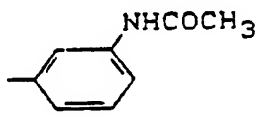
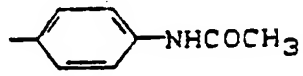
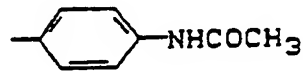
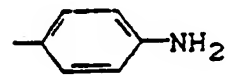


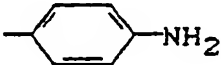
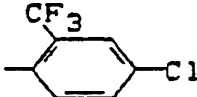
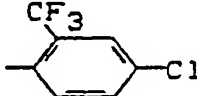
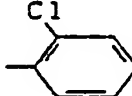
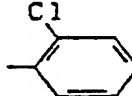
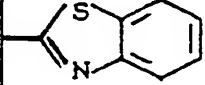
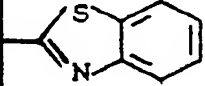
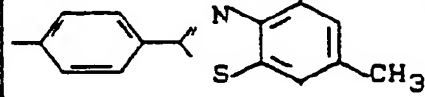
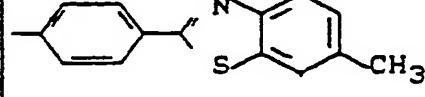
| Bsp. Nr. | Z  | R <sup>5</sup>  | Bemerkungen                     |
|----------|----|---|---------------------------------|
| 6        | H  | n-Butyl   | braunroter, löslicher Farbstoff |
| 7        | Cl | n-Butyl   | braunroter, löslicher Farbstoff |
| 8        | H  | CH <sub>3</sub>   | braunroter, löslicher Farbstoff |
| 9        | Cl | CH <sub>3</sub>   | braunroter, löslicher Farbstoff |
| 10       | H  | Hexadecyl   | roter Farbstoff                 |
| 11       | H  | -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH   | roter Farbstoff                 |
| 12       | H  |  | roter Farbstoff                 |
| 13       | Cl |  | rotes Pigment                   |
| 14       | H  |  | rotvioletttes Pigment           |

| Bsp.<br>Nr. | Z  | R <sup>5</sup>  | Bemerkungen         |
|-------------|----|---|---------------------|
| 15          | Cl |    | rotvioletes Pigment |
| 16          | H  |    | orangerotes Pigment |
| 17          | Cl |    | orangerotes Pigment |
| 18          | H  |    | braunrotes Pigment  |
| 19          | H  |  | braunrotes Pigment  |
| 20          | Cl |  | braunrotes Pigment  |
| 21          | H  |  | roter Farbstoff     |
| 22          | Cl |  | roter Farbstoff     |
| 23          | H  |  | rotvioletes Pigment |

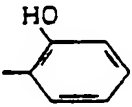
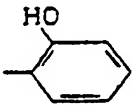
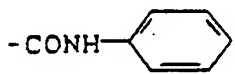
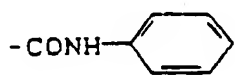
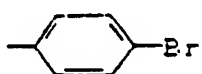
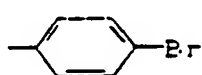
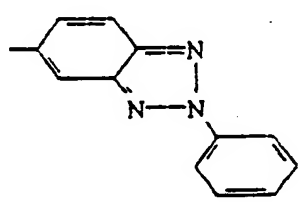
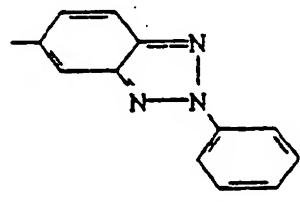
| Bsp. Nr. | Z  | R <sup>5</sup>  | Bemerkungen           |
|----------|----|---|-----------------------|
| 24       | Cl |    | rotvioletttes Pigment |
| 25       | H  |    | roter Farbstoff       |
| 26       | Cl |    | roter Farbstoff       |
| 27       | H  |    | braunrotes Pigment    |
| 28       | Cl |  | braunrotes Pigment    |
| 29       | H  |  | braunrotes Pigment    |
| 30       | Cl |  | braunrotes Pigment    |
| 31       | H  |  | rotes Pigment         |

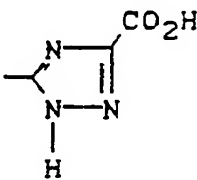
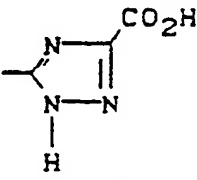
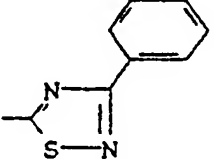
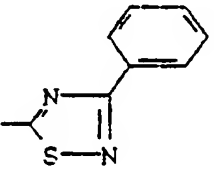
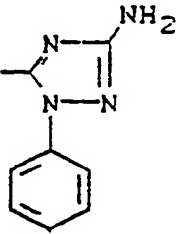
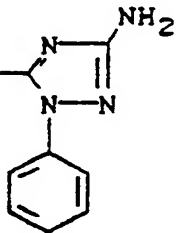
| Bsp.<br>Nr. | Z  | R <sup>5</sup>  | Bemerkungen        |
|-------------|----|---|--------------------|
| 32          | Cl |    | rotes Pigment      |
| 33          | H  |    | roter Farbstoff    |
| 34          | Cl |    | roter Farbstoff    |
| 35          | H  |  | roter Farbstoff    |
| 36          | Cl |  | roter Farbstoff    |
| 37          | H  |  | braunrotes Pigment |
| 38          | Cl |  | braunrotes Pigment |

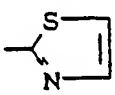
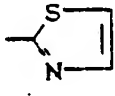
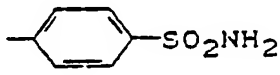
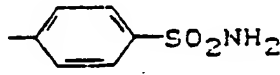
| Bsp. Nr. | Z  | R <sup>S</sup>  | Bemerkungen        |
|----------|----|---|--------------------|
| 39       | H  |    | rotoranges Pigment |
| 40       | Cl |    | rotoranges Pigment |
| 41       | H  |    | roter Farbstoff    |
| 42       | Cl |   | roter Farbstoff    |
| 43       | H  |  | braunrotes Pigment |
| 44       | Cl |  | braunrotes Pigment |
| 45       | H  |  | braunrotes Pigment |
| 46       | Cl |  | braunrotes Pigment |
| 47       | H  |  | roter Farbstoff    |

| Bsp.<br>Nr. | Z  | R <sup>5</sup>  | Bemerkungen            |
|-------------|----|---|------------------------|
| 48          | Cl |    | roter Farbstoff        |
| 49          | H  | 1-Anthrachinonyl  | rotes Pigment          |
| 50          | Cl | 1-Anthrachinonyl  | rotes Pigment          |
| 51          | H  |    | orangeroter Farbstoff  |
| 52          | Cl |    | orangeroter Farbstoff  |
| 53          | H  |   | oranger Farbstoff      |
| 54          | Cl |  | oranger Farbstoff      |
| 55          | H  |  | schwarzbraunes Pigment |
| 56          | Cl |  | schwarzbraunes Pigment |
| 57          | H  |  | braunes Pigment        |
| 58          | Cl |  | braunes Pigment        |



| Bsp. Nr. | Z  | R <sup>5</sup>  | Bemerkungen          |
|----------|----|---|----------------------|
| 59       | H  |    | braunroter Farbstoff |
| 60       | Cl |    | braunroter Farbstoff |
| 61       | H  |    | braunroter Farbstoff |
| 62       | Cl |    | braunroter Farbstoff |
| 63       | H  |   | rotbraunes Pigment   |
| 64       | Cl |  | rotbraunes Pigment   |
| 65       | H  |  | braunes Pigment      |
| 66       | Cl |  | braunes Pigment      |

| Bsp.<br>Nr. | Z  | R <sup>5</sup>  | Bemerkungen   |
|-------------|----|---|---------------|
| 67          | H  |    | rotes Pigment |
| 68          | Cl |    | rotes Pigment |
| 69          | H  |    | rotes Pigment |
| 70          | Cl |  | rotes Pigment |
| 71          | H  |  | rotes Pigment |
| 72          | Cl |  | rotes Pigment |

| Bsp. Nr. | Z  | R <sup>5</sup>  | Bemerkungen     |
|----------|----|---|-----------------|
| 73       | H  |  | roter Farbstoff |
| 74       | Cl |  | roter Farbstoff |
| 75       | H  |  | roter Farbstoff |
| 76       | Cl |  | roter Farbstoff |

#### Beispiel 77 (Anwendungsbeispiel)

4 g feingemahlenes Pigment gemäß Beispiel 5 werden in 92 g eines Einbrennlackes folgender Zusammensetzung dispergiert:

33 % Alkydharz

15 % Melaminharz

5 % Glykolmonomethylether

34 % Xylol

13 % Butanol

Als Alkydharze kommen Produkte auf Basis synthetischer und pflanzlicher Fettsäuren wie Kokosöl, Rizinusöl, Rizinenöl, Leinöl u.a. in Frage. Anstelle von Melaminharzen können Harnstoffharze verwendet werden. Nach erfolgter Dispergierung wird der pigmentierte Lack auf Papier-, Glas-, Kunststoff- oder Metall-Folien aufgetragen und 30 Minuten bei 130 °C eingebrannt. Die Lackierungen besitzen sehr gute Licht- und Wetterbeständigkeit sowie gute Überlackierbarkeit.

Der Einbrennlack, hergestellt gemäß Beispiel 77, wird auf weißes Papier aufgestrichen und bei 130 °C eingebrannt.

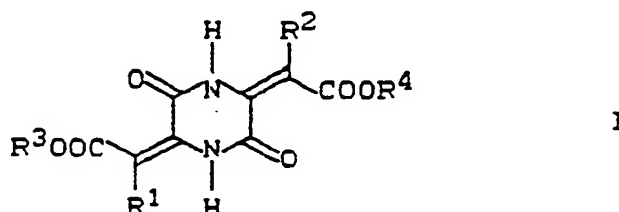
#### Beispiel 78 (Anwendungsbeispiel)

0,2 g Pigment nach Beispiel 5 werden mit 100 g Polyethylen-, Polypropylen oder Polystyrolgranulat gemischt. Die Mischung kann entweder bei 220 bis 280 °C direkt in einer Spritzgußmaschine verspritzt oder in einer Strangpresse zu gefärbten Stäben bzw. auf dem Mischwalzwerk zu gefärbten Fellen verarbeitet werden. Die Stäbe bzw. Felle werden gegebenenfalls granuliert und in einer Spritzgußmaschine verspritzt.

Die roten Formlinge besitzen sehr gute Licht- und Migrationsechtheit. In ähnlicher Weise können bei 280 bis 300 °C, gegebenenfalls unter Stickstoffatmosphäre, synthetische Polyamide aus Caprolactam oder Adipinsäure und Hexamethyldiamin oder die Kondensate aus Terephthalsäure und Ethylenglykol gefärbt werden.

## Ansprüche

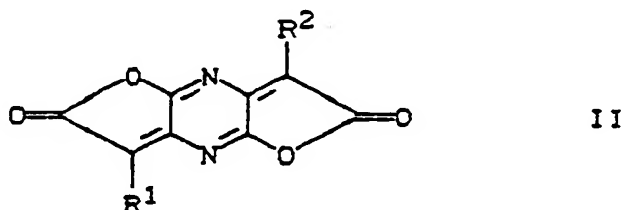
1. Verbindungen, die in einer ihrer tautomeren oder konfigurationsisomeren Formen der Formel



entsprechen, in der

15 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> ggf. substituiertes Aryl, oder einen ggf. substituierten heterocyclischen Rest, der eine C=X-Bindung (X = C oder Heteroatom) in Konjugation zur exocyclischen Doppelbindung von I aufweist und R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, ggf. substituiertes Alkyl, ggf. substituiertes Aryl, ggf. substituiertes Cycloalkyl, ggf. substituier-  
tes Alkyl bezeichnen.

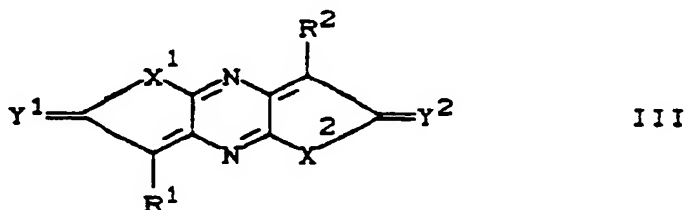
2. Verbindungen der Formel



in der

30 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> ggf. substituiertes Aryl oder einen ggf. substituierten heterocyclischen Rest, der eine C=X-Bindung (X = C oder Heteroatom) in Konjugation zur C=C-Bindung im Fünfring von II aufweist, bezeichnen.

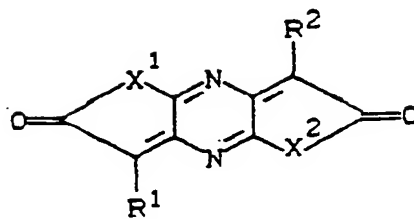
3. Verbindungen der Formel



in der

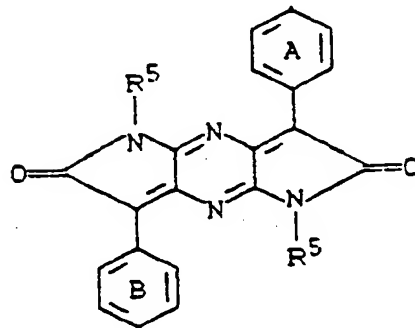
45 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> ggf. substituiertes Aryl oder einen ggf. substituierten heterocyclischen Rest, der eine C=X-Bindung (X = C oder Heteroatom) in Konjugation zur C=C-Bindung im Fünfring von III aufweist und X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup> = O, S, NH, NR<sup>5</sup> bezeichnen oder X<sup>1</sup> und Y<sup>1</sup> bzw. X<sup>2</sup> und Y<sup>2</sup> jeweils Teile eines  
50 ankondensierten heterocyclischen Fünf- oder Sechsrings bilden und R<sup>5</sup> für Wasserstoff, ggf. substituiertes Alkyl, ggf. substituiertes Aryl, ggf. substituiertes Cycloalkyl, oder einen ggf. substituierten heterocyclischen Rest steht.

4. Verbindungen gemäß Anspruch 3 der Formel



VI

5. Verbindungen gemäß Anspruch 3 der Formel



VII

wobei die mit A und B bezeichneten Ringe, z.B. durch Halogen wie Cl, Br, F, -NHCOR<sup>8</sup> und/oder -NR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> substituiert sein können und R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> H, ggf. substituiertes Alkyl, ggf. substituiertes Cycloalkyl, ggf. substituiertes Aralkyl, ggf. substituiertes Aryl und einen ggf. substituierten heterocyclischen Rest bezeichnen.

6. Verfahren zum Färben von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 2 verwendet.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Zwischenprodukte verwendet

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß Anspruch 2 als Zwischenprodukte verwendet.

9. Verfahren zum Pigmentieren von hochmolekularem organischen Material, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen gemäß den Ansprüchen 3 bis 5 verwendet.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 403 812 A3**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90109736.0

(22) Anmeldetag: 22.05.90

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C07D 241/02, C07D 491/14,  
C07D 487/14, D06P 1/642,  
/(C07D491/14,307:00,307:00,  
241:00),(C07D487/14,241:00,  
209:00,209:00)**

(30) Priorität: 03.06.89 DE 3918178

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.12.90 Patentblatt 90/52

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB LI**

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 10.04.91 Patentblatt 91/15

(71) Anmelder: **BAYER AG**

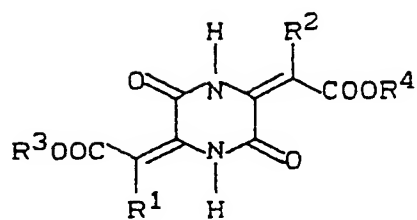
**W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

(72) Erfinder: **Höchstetter, Hans Dr.  
Färberstrasse 150  
W-4000 Düsseldorf(DE)**

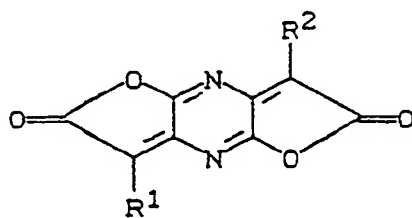
(54) **Heterocyclische Verbindungen.**

(57) Verbindungen der Formeln

**EP 0 403 812 A3**

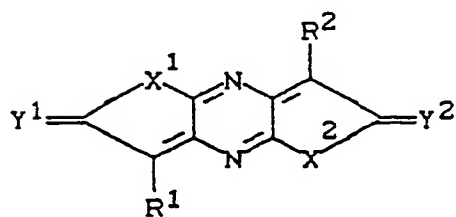


I,



II

und



III

in denen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, Y<sup>1</sup> und Y<sup>2</sup> die angegebenen Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP901097360.0

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |   |   |
|---|--|---|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)   |
| A   | CHEMICAL ABSTRACTS<br>Band 80, Nr. 9, 4. März 1974, Seite 360,<br>Zusammenfassung Nr. 47943b, Columbus,<br>Ohio, US; CH.-G. SHIN et al.: "Alpha-<br>beta-Unsaturated carboxylic acid deriva-<br>tives: .IV. General synthesis of unsatu-<br>rated unsymmetric 3,6-disubstituted 2,5-<br>piperazinediones" & Bull. Chem. Soc. Jap.<br>1973, Band 46, Nr. 12, Seiten 3876-<br>3880 | 1   | C07D241/02<br>C07D491/14<br>C07D487/14<br>D06P1/642<br>//(C07D491/14,<br>307:00,307:00,<br>241:00)<br>(C07D487/14,<br>241:00,209:00,<br>209:00) |
| A   | TETRAHEDRON<br>Band 30, 1974, Seiten 667-673; C. GAL-<br>LINA et al.: "Condensation of 1,4-Di-<br>acetylpiperazine-2,5-Dione with Alde-<br>hydes"<br>* Seite 667, Verbindungen 1-5 *   | 1   |   |
| A   | US-A-3407203 (R. BUIJLE)<br>* Anspruch 9 *   | 1   |   |
| A   | DE-A-2116262 (SNAM PROGETTI S.P.A.)<br>* Seite 13, Zeilen 15-18 *  | 1   |   |
|   |  |   | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)   |
|   |  |   | C07D241/00<br>C07D491/00  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für ... Patentansprüche erstellt. 1, 2, 6, 7  |  |   |   |
| Recherchenort<br>Berlin   |  | Abschlußdatum der Recherche<br>12.09.1990 | Prüfer<br>C.V.F. HASS   |
| <div><div><div>EPA Form 1503 03 82</div><div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN<br/>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br/>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer<br/>anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br/>A : technologischer Hintergrund<br/>O : nichtschriftliche Offenbarung<br/>P : Zwischenliteratur<br/>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div></div><div><div>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder<br/>nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br/>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br/>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br/>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein-<br/>stimmendes Dokument</div></div></div> |  |   |   |



Europäisches  
Patentamt

## GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthält bei ihrer Einreichung mehr als zehn Patentansprüche.

- ☐ Alle Anspruchsgebühren wurden innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn sowie für jene Patentansprüche erstellt für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden.
- nämlich Patentansprüche:
- ☐ Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die ersten zehn Patentansprüche erstellt.

X

## MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung; sie enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Patentansprüche: 1,2,6,7:  
Verbindungen II, ihre Herstellung aus Verbindungen I, sowie ihre Verwindung zum Färben von Ploymeren.
2. Patentansprüche: 3-5,8,9:  
Verbindungen III,VI,VII, die Herstellung der Verbindungen III aus Verbindungen II, sowie die Verwendung der Verbindungen III, VI und VII zum Pigmentieren von hochmolekularem organischen Material.

- ☐ Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.
- ☐ Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind.
- nämlich Patentansprüche:
- ☒ Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen.

nämlich Patentansprüche: 1, 2, 6, 7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**